

REC'D 06 AUG 2003

WIPO PCT

Rec'd PCT/RO 17 JUN 2005

PO/KR 03/001391

RO/KR 14.07.2003

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

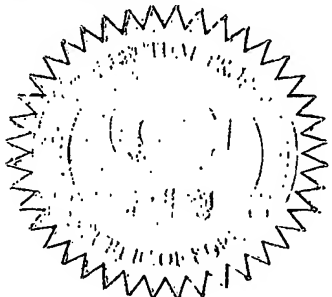
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0012846  
Application Number

출원년월일 : 2003년 02월 28일  
Date of Application FEB 28, 2003

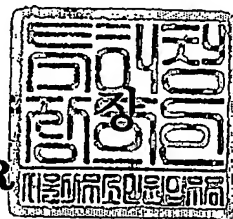
출원인 : (주)아이블포토닉스  
Applicant(s) IBULE PHOTONICS



2003 년 06 월 16 일

특허청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## 【서지사항】

|            |  |
|------------|--|
| 【서류명】      | 특허출원서  |
| 【권리구분】     | 특허   |
| 【수신처】      | 특허청장   |
| 【제출일자】     | 2003.02.28   |
| 【발명의 명칭】   | 강유전체 단결정을 이용한 단결정성 막 제조  |
| 【발명의 영문명칭】 | FABRICATION OF EPITAXIAL FERROELECTRIC FILM USING FERROELECTRIC SINGLE CRYSTAL |
| 【출원인】      |  |
| 【명칭】       | ( 주)아이블포토닉스  |
| 【출원인코드】    | 1-2000-049710-5  |
| 【대리인】      |  |
| 【성명】       | 위정호  |
| 【대리인코드】    | 9-1999-000368-8  |
| 【포괄위임등록번호】 | 2000-061601-0  |
| 【대리인】      |  |
| 【성명】       | 장성구  |
| 【대리인코드】    | 9-1998-000514-8  |
| 【포괄위임등록번호】 | 2000-061592-9  |
| 【발명자】      |  |
| 【성명의 국문표기】 | 은재환  |
| 【성명의 영문표기】 | EUN, Jae Hwan  |
| 【주민등록번호】   | 760918-1536917   |
| 【우편번호】     | 560-241  |
| 【주소】       | 전라북도 전주시 완산구 효자1동 112-14번지   |
| 【국적】       | KR   |
| 【발명자】      |  |
| 【성명】       | 이상구  |
| 【출원인코드】    | 4-2000-014775-8  |
| 【발명자】      |  |
| 【성명의 국문표기】 | 김형준  |
| 【성명의 영문표기】 | KIM, Hyeong Joon   |
| 【주민등록번호】   | 530214-1690523   |

|            |  |
|------------|--|
| 【우편번호】     | 463-808  |
| 【주소】       | 경기도 성남시 분당구 내정동 파크타운 107-1303  |
| 【국적】       | KR   |
| 【발명자】      |  |
| 【성명의 국문표기】 | 김민찬  |
| 【성명의 영문표기】 | KIM,Min Chan   |
| 【주민등록번호】   | 651114-1953126   |
| 【우편번호】     | 690-012  |
| 【주소】       | 제주도 제주시 일도2동 113-6 우성아파트 204-502   |
| 【국적】       | KR   |
| 【심사청구】     | 청구   |
| 【취지】       | 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인<br>위정호 (인) 대리인<br>장성구 (인) |
| 【수수료】      |  |
| 【기본출원료】    | 17 면 29,000 원  |
| 【가산출원료】    | 0 면 0 원  |
| 【우선권주장료】   | 0 건 0 원  |
| 【심사청구료】    | 9 항 397,000 원  |
| 【합계】       | 426,000 원  |
| 【감면사유】     | 소기업 (70%감면)  |
| 【감면후 수수료】  | 127,800 원  |
| 【첨부서류】     | 1. 요약서·명세서(도면)_1통  |

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 실리콘 기판이나 강유전체 단결정 기판에 단결정성 강유전막을 형성하는 방법에 관한 것으로, 단결정성 강유전막을, 실리콘 기판 또는 축이 어긋난 강유전체 단결정 기판 위에 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 하부 산화막 및 하부 전극을 형성한 후 PLD(pulsed laser deposition)법이나 유기 금속 화학 기상 증착법(MOCVD)으로 증착하여 형성하는 본 발명에 의하면, 다성분계 강유전막을 단결정성으로 쉽게 형성할 수 있으며, 기존의 다결정성의 강유전막을 증착하는 경우 보다 우수한 특성의 전자 부품 및 소자 제작이 가능하다. 특히 본 발명에서 사용하는 강유전체 단결정 기판은 단결정성 강유전막을 성장시키기 위한 결정 구조의 원형을 제공하여 보다 쉬운 방법과 저렴한 공정 비용으로 단결정성 강유전막을 성장시킬 수 있는 장점이 있다.

**【대표도】**

도 1

**【명세서】****【발명의 명칭】**

강유전체 단결정을 이용한 단결정성 막 제조{FABRICATION OF EPITAXIAL FERROELECTRIC FILM USING FERROELECTRIC SINGLE CRYSTAL}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명에 따른 강유전체 단결정을 이용한 단결정성 강유전막을 형성하는 과정 및 소자 제작 과정을 나타낸 개략도이고,

도 2a 내지 도 2e는 본 발명에 따라 실리콘 기판위에 단결정성 강유전막을 형성하는 과정을 도시한 것이며,

도 3a 내지 도 3e는 본 발명에 따라 강유전체 단결정 기판위에 단결정성 강유전막을 형성하는 과정을 도시한 것이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 실리콘 기판이나 강유전체 단결정 기판에 단결정성 강유전막을 형성하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 의한 방법을 이용하면 다성분계의 완화형 강유전체를 쉽게 단결정 형태로 형성할 수 있으며 특히 강유전체 단결정 기판을 이용할 경우 단결정 막 성장의 결정 원형을 제공하여 보다 쉽게 단결정막을 형성할 수 있다.

- <5> 지금까지는 전자부품 및 소자에 사용되는 강유전체 박막의 경우 PZT를 스크린 프린팅법(Screen Printing Method), 화학 기상 증착(Chemical Vapor Deposition), 물리 기상 증착(Physical Vapor Deposition), 졸-젤 방법 등을 이용하여 형성하여 사용하였다.
- <6> 그러나, 이러한 방법의 경우 막 형성 방법은 비교적 간단하나 단결정 성의 막 형성이 어려워 유전 특성, 압전 특성, 전기 광학 특성 등이 떨어지며 또한 막의 질도 좋지 않아 손실 전류가 크기 때문에 고성능을 요구하는 부품 및 소자를 제작하는 방법으로 적합하지 못하였다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <7> 본 발명은 종래 방법에 따른 막을 포함하는 부품 및 소자들의 성능상의 한계를 극복하기 위해 안출된 것으로, 우수한 강유전체이며 전기·광학적 특성값이 우수한 단결정을 이용하여 새로운 방법으로 단결정성 강유전막을 제작하고, 이 단결정성 강유전막을 사용하여 여러 가지 부품 및 소자의 성능을 향상시키는데 그 목적이 있다.
- <8> 또한 본 발명은 강유전체 단결정막 제작에 있어서, 기판을 단결정성 막이 성장해 나가는데 필요한 결정 구조 원형으로 이용함으로써 보다 쉬운 방법으로 우수한 특성의 단결정성 막을 제작하고자 하는데 그 목적이 있다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

- <9> 상기의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 실리콘 기판 또는 축이 어긋난 강유전체 단결정 기판 위에 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 하부 산화막 및 하부 전극을 형성한

후 그 위에 PLD(pulsed laser deposition)법 또는 유기 금속 화학 기상 증착법(MOCVD)에 의해 강유전성 단결정을 증착함으로써 단결정성 강유전막을 형성하는 방법을 제공한다.

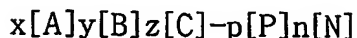
<10> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<11> 본 발명의 단결정성 막 제조 방법은, 강유전체이며 전기기계적 특성, 전기광학적 특성이 우수한 여러 가지 단결정을 PLD 공정이나 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) 공정을 이용하여 막으로 형성함을 특징으로 한다.

<12> 본 발명에 사용될 수 있는 그러한 강유전성 단결정 물질로는 PMN-PT (납 마그네슘 나이오베이트-납 티타네이트계 물질), PZN-PT(납 아연 나이오베이트-납 티타네이트계 물질), LN(LiNbO<sub>3</sub>; 리튬 나이오베이트), 및 LT(LiTaO<sub>3</sub>; 리튬 탄탈레이트), 랭거사이트(La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>) 등의 여러 가지 강유전 단결정, 압전 단결정, 전광 단결정 물질들이 있다.

<13> 상기 PMN-PT 계 및 PZN-PT 계 물질로는 예를 들면 하기 화학식 1의 조성을 가진 물질들이 있으며, 이들은 예를 들면 한국 특허공개 제2001-96505호에 기재된 방법으로 제조될 수 있다.

<14> 【화학식 1】



<15> 상기식에서,

<16> [A]는 납 마그네슘 나이오베이트[Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>] 또는 납 아연 나이오베이트[Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>]이고,

- <17> [B]는 납 타이타네이트[PbTiO<sub>3</sub>]이며,
- <18> [C]는 리튬 탄탈레이트[LiTaO<sub>3</sub>] 또는 리튬 나이오베이트[LiNbO<sub>3</sub>]이고,
- <19> [P]는 백금, 금, 은, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군중에서 선택된 하나의 금속이며,
- <20> [N]은 니켈, 코발트, 철, 스트론튬, 스칸듐, 루세튬, 구리 및 카드뮴으로 이루어진 군중에서 선택된 하나의 금속의 산화물이고,
- <21> x는 0.65 보다 크고 0.98 보다 작은 수이며,
- <22> y는 0.01 보다 크고 0.34 보다 작은 수이고,
- <23> z는 0.01 보다 크고 0.1 보다 작은 수이며,
- <24> p 및 n은 각각 0.01 보다 크고 5 보다 작은 수이다.
- <25> LN과 LT의 단결정 물질은 초클라스키 방법(Czochralski's method)에 의해 제조할 수 있으며 원료 물질로는 LN의 경우 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를, LT의 경우 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용한다 (문헌[Yuhuan Xu, Ferroelectric materials and their applications, pp 221-224, North-holland 1991] 참조).
- <26> 특히, 상기 화학식 1의 단결정 재료는 기존의 PZT 단결정 혹은 다결정 박막에 비해 전기기계결합 계수가 월등히 높을 뿐 아니라 넓은 구동 전압을 가지고, 전원이 공급되었을 때 압전체의 휨변형 크기가 넓으며, 전기기계적·전기광학적 특성이 우수하다.
- <27> 본 발명에서 사용한 상기 화학식 1의 단결정 및 종래 물질들의 유전 상수와 손실 압전 상수 및 전기기계 결합계수 특성값들을 비교하여 하기 표 1에 나타내었다 (문헌 [K.H. Hellwege et al., Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional



Relationships in Science and Technology; pp 125, Spring-Verlag Berlin NY 1981] 참조).

<28> 【표 1】

|                 | PZT-5A | PZT-5H | 모토롤라<br>3203 HD | 본 발명에서 사용한 단결정 |
|-----------------|--------|--------|-----------------|----------------|
| 유전상수            | 1700   | 3400   | 3800            | 7000           |
| 손실압전상수          | 0.02   | 0.02   | 0.02            | 0.006          |
| $d_{33}$ (pC/N) | 374    | 593    | 650             | 2500           |
| $k_{33}$        | 0.705  | 0.75   | 0.75            | 0.93           |

<29> 상술한 단결정 재료들 이외에도 유전상수 값이 1,000 이상의 범위를 만족한다면 다른 물질들도 사용 가능하다.

<30> 본 발명에 따른 단결정성 강유전막의 제작 공정을 첨부 도면에 따라 상세히 설명하면 다음과 같다.

<31> 도 2a 내지 도 2e는 본 발명에 따라 실리콘 기판위에 단결정성 강유전막을 형성하는 과정을 도시한 것이다. 우선 도 2a는 실리콘 기판(10)상에 PLD(Pulsed Laser Deposition) 방법이나 유기 금속 화학 기상 증착(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 방법을 통해 10  $\mu\text{m}$  이하의 하부 산화막(20)을 형성하는 통상의 단계를 나타낸 것이다. 하부 산화막(20)의 재료로는 스트론튬 티타네이트(STO;  $\text{SrTiO}_3$ ) 등을 사용할 수 있다. 여기서 스트론튬 티타네이트막이 하부 산화막(20)으로 선택된 것은 스트론튬 티타네이트가 페로브스카이트의 결정구조를 가지고 있어 일반적인 강유전체 단결정 물질의 결정구조와 같은 구조를 제공하여 상부에 증착되는 막이 쉽게 단결정성으로 성장할 수 있는 원형을 제공하기 때문이다. 또한 도면에 제시되지는 않았지만 실리콘 기판을 열

산화하여 1  $\mu\text{m}$  이하의 얇은  $\text{SiO}_2$  박막을 형성한 후 스트론튬 티타네이트를 형성하는 방법을 사용할 수도 있으며, 스트론튬 티타네이트 이외에 페로브스카이트 결정구조를 갖는 어떠한 산화물 물질도 하부 산화막(20)의 재료로서 사용할 수 있다.

<32> 도 2b는 형성된 하부 산화막(20) 위에 5  $\mu\text{m}$  이하의 하부 전극(30)을 형성하는 단계를 나타낸다. 하부 전극 역시 하부 산화막과 마찬가지로 단결정성의 강유전막을 형성하기 위하여 결정 구조가 페로브스카이트 구조여야 한다. 이와 같은 물질로는 스트론튬 루스네이트( $\text{SRO}$ ;  $\text{SrRuO}_3$ ), 란타넘 니켈레이트( $\text{LNO}$ ;  $\text{LaNiO}_3$ ) 등이 있을 수 있다. 이와 같은 물질들은 산화물이면서도 비저항이  $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  정도로 우수한 전도성을 가지고 있으며 이 물질 이외에도 페로브스카이트 구조를 가지며 비저항이  $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  이하인 어떠한 산화물 물질도 하부 전극으로 사용될 수 있다.

<33> 도 2c는 형성된 하부 전극(30) 위에 본 발명에서 사용한 강유전성 물질의 단결정성 막(40)을 형성하는 단계를 나타낸다. 형성 방법으로는 고에너지의 레이저를 타겟 물질로 조사하여 막이 증착되는 원리를 이용한 PLD 방법, 또는 유기 금속 원료가 기체 상태에서 반응을 일으켜 반응 생성물이 기판에 증착되는 MOCVD 방법을 이용할 수 있다. 단결정성 막(40)의 두께는 사용되는 용도에 따라 0.1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 적절히 조절할 수 있다.

<34> 도 2d는 적절한 두께로 형성된 단결정성 강유전막(40) 위에 상부 전극(50) 물질을 스퍼터링법이나 전자빔 증발법을 이용하여 형성하는 단계를 나타낸다. 후에 고온 공정이 필요하지 않기 때문에 백금, 금, 은 등의 물질뿐만 아니라 알루미늄 등의 녹는점이 낮은 물질도 사용할 수 있다. 상부 전극(50)의 두께는 대략 5  $\mu\text{m}$  이하의 범위이다.

- <35> 도 2e는 하부 및 상부 전극(30 및 50)이 형성된 단결정성 강유전막(40)에 10~100 kV/cm의 전계를 100~300 °C에서 10~100 분 인가하여 분극 처리된 단결정성 강유전막(40a)을 형성하는 단계를 나타낸다.
- <36> 이후 용도에 따라 다양한 사진식각 공정(photolithography)을 통하여 원하는 소자를 제작할 수 있다.
- <37> 도 3a 내지 도 3e는 강유전체 단결정 기판위에 단결정성 강유전막을 형성하는 과정을 도시한 것이다. 우선 도 3a는 c축으로 배향된 강유전체 단결정 기판(110)을 0.1~10° 정도로 축이 어긋나게 가공하는 단계를 나타낸다. 이와 같은 단계를 거치는 이유는 강유전체 단결정 기판위에 증착되는 여러 막에 결정 성장의 원형을 보다 쉽게 제공하기 위해서이다. 일반적으로 단결정성 막의 성장은 측면 방향으로 보다 쉽게 일어나기 때문에 약간의 축어긋남(Off-axis)으로 많은 층계 위치를 만들어주게 되면 단결정성 막의 성장을 쉽게 할 수 있다.
- <38> 도 3b는 축이 어긋난 강유전체 단결정 기판(110a)위에 하부 전극(130) 물질을 형성하는 단계를 나타낸다. 하부 전극(130) 물질은 상기 실리콘 기판위에 단결정성 강유전막을 형성하는 방법에서의 하부 전극(30)과 동일하다.
- <39> 도 3c는 형성된 하부 전극(130) 위에 강유전성 물질의 단결정성 막(140)을 형성하는 단계를 나타낸다. 형성하는 방법 및 두께 범위는 상술한 실리콘 기판위에 단결정성 강유전막을 형성하는 방법에서의와 마찬가지로이다. 또한, 도 3d 내지 도 3e는 상부 전극(150)을 형성하고 하부 및 상부 전극(130 및 150)에 전계를 가하여 단결정성 강유전막(140)으로부터 분극화된 단결정성 강유전막(140a)을 얻는 통상적인 단계를 나타낸다. 이후 다양한 사진식각 공정을 통하여 원하는 소자를 제작할 수 있다.

- <40> 이와 같이 단결정 형태로 막을 형성하면 다결정성의 막에 비해 유전 특성, 압전 특성, 전기 광학 특성 등 소자의 성능에 영향을 주는 모든 성능이 향상된다.
- <41> 따라서, 본 발명에 따라 제조되는 단결정성 강유전막은 일반적인 액추에이터, 잉크젯 프린터 헤드용 마이크로 액추에이터, 고주파 대역의 초음파 탐촉자, 디스플레이용 마이크로 액추에이터 등의 전기 전자 부품 제작에 유용하게 이용될 수 있다.
- <42> 이 외에도 디스플레이용 마이크로 액추에이터 제작이나 강유전 광메모리 소자 제작, 기타 여러 가지 부품 및 소자 제작에도 본 발명에 따른 공정을 이용할 수 있고, 또한 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 압전 소자의 제작, 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계의 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

#### 【발명의 효과】

- <43> 본 발명에 따른 방법으로 단결정성 강유전막을 제조하면 종래의 PZT등의 다결정성의 강유전막에 비해 유전 특성, 압전 특성, 전기기계적 특성, 전기광학적 특성이 우수하여 여러 가지 부품 및 소자의 성능을 크게 향상시킬 수 있고, 또한 강유전체 단결정 기판의 경우 단결정성 강유전막의 결정 성장을 위한 결정 원형을 제공하여 보다 쉬운 방법으로 단결정성 강유전막을 형성할 수 있는 장점이 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

실리콘 기판 또는 축이 어긋난 강유전체 단결정 기판위에 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 하부 산화막 및 하부 전극을 형성한 후 그 위에 PLD(pulsed laser deposition)법이나 유기 금속 화학 기상 증착법(MOCVD)에 의해 강유전성 단결정을 증착함으로써 단결정성 강유전막을 형성하는 방법.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서,

단결정성 강유전막이 0.1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 가짐을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서,

강유전체 단결정 기판의 축 어긋남이 0.1~10°의 범위를 가짐을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서,

하부 산화막 층이 스트론튬 티타네이트( $\text{SrTiO}_3$ ) 로 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서,

하부 전극이 스트론튬 루스네이트( $\text{SrRuO}_3$ ) 또는 란타넘 니켈레이트( $\text{LaNiO}_3$ )로 이루어짐을 특징으로 하는 방법

## 【청구항 6】

제 5항에 있어서

하부 전극 층을 이루는 물질이  $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  이하의 비저항 값을 가짐을 특징으로 하는 방법.

## 【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

하부 산화막층 또는 하부 전극 층이 PLD법 또는 MOCVD법으로 형성됨을 특징으로 하는 방법.

## 【청구항 8】

제 1항에 있어서,

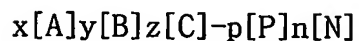
강유전성 단결정이 유전상수 1,000 이상의 것임을 특징으로 하는 방법.

## 【청구항 9】

제 1항에 있어서,

강유전성 단결정이  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NiTaO}_3$ ,  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  또는 하기 화학식 1의 조성을 가진 것임을 특징으로 하는 방법:

화학식 1



상기식에서,

[A] 는 납 마그네슘 나이오베이트  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$  또는 납 아연

나이오베이트  $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ 이고,

[B]는 납 타이타네이트[PbTiO<sub>3</sub>]이며,

[C]는 리튬 탄탈레이트[LiTaO<sub>3</sub>] 또는 리튬 나이오베이트[LiNbO<sub>3</sub>]이고,

[P]는 백금, 금, 은, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군중에서 선택된 하나의 금속이며, .

[N]은 니켈, 코발트, 철, 스트론튬, 스칸듐, 루테튬, 구리 및 카드뮴으로 이루어진 군중에서 선택된 하나의 금속의 산화물이고,

x는 0.65 보다 크고 0.98 보다 작은 수이며,

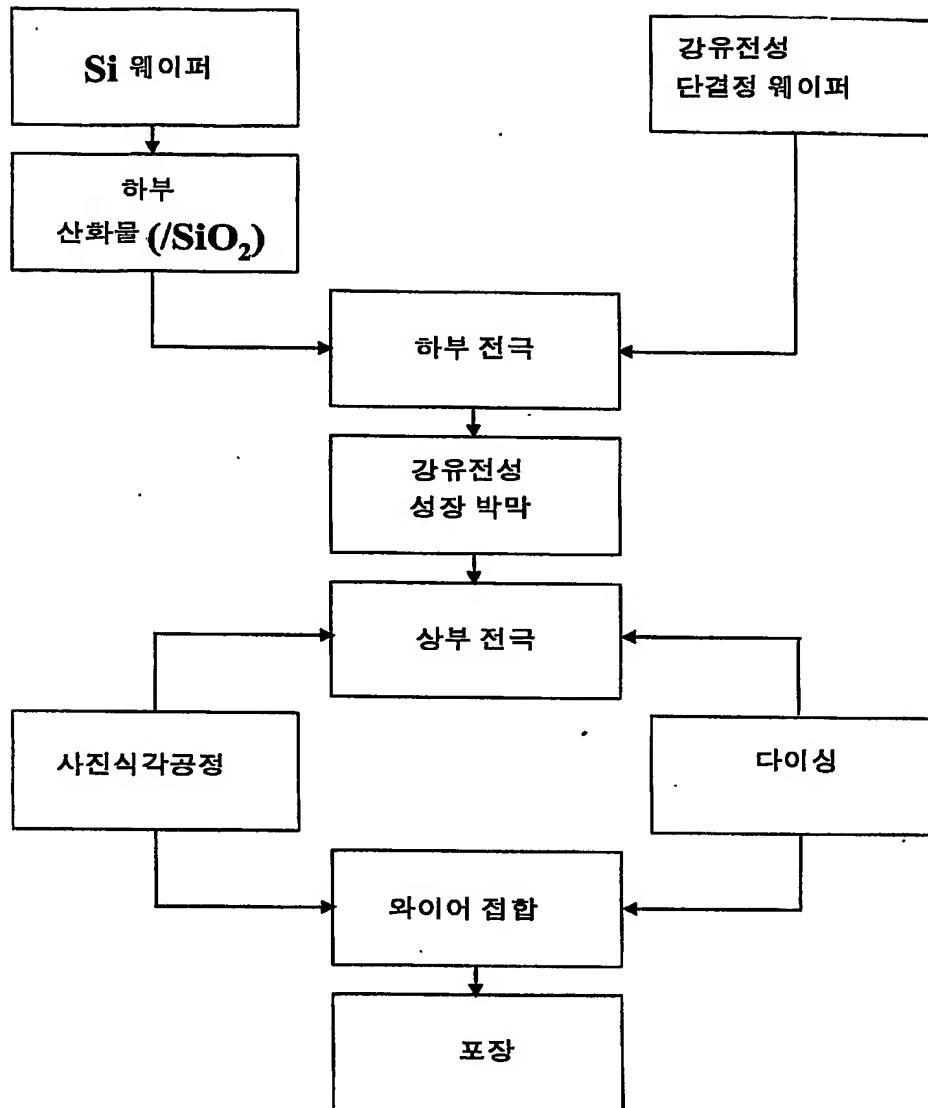
y는 0.01 보다 크고 0.34 보다 작은 수이고,

z는 0.01 보다 크고 0.1 보다 작은 수이며,

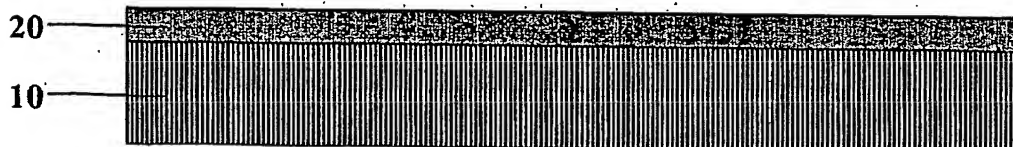
p 및 n은 각각 0.01 보다 크고 5 보다 작은 수이다.

【도면】

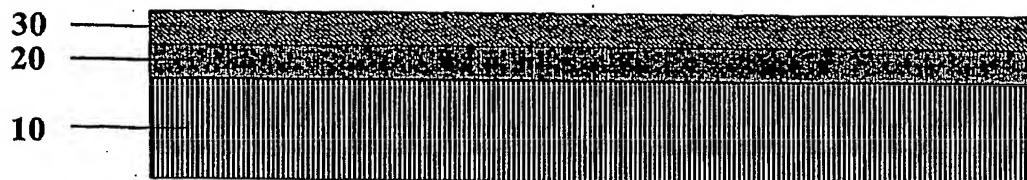
【도 1】



【도 2a】

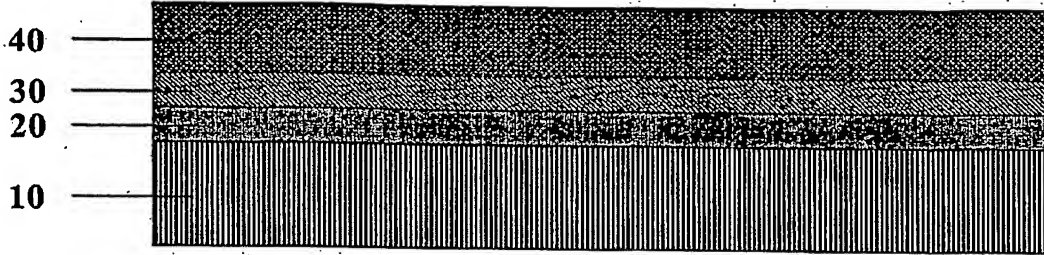


【도 2b】

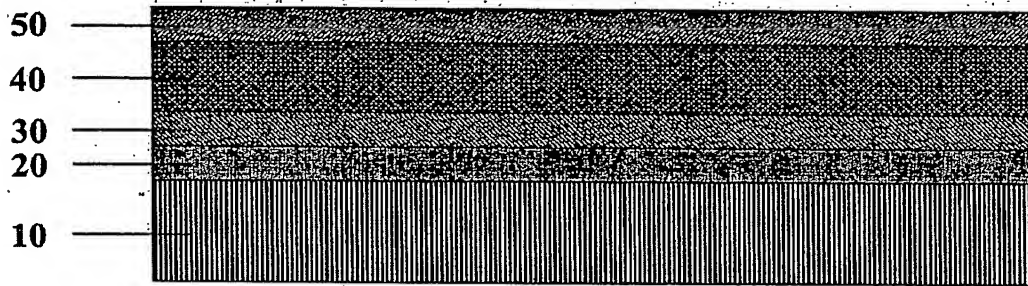




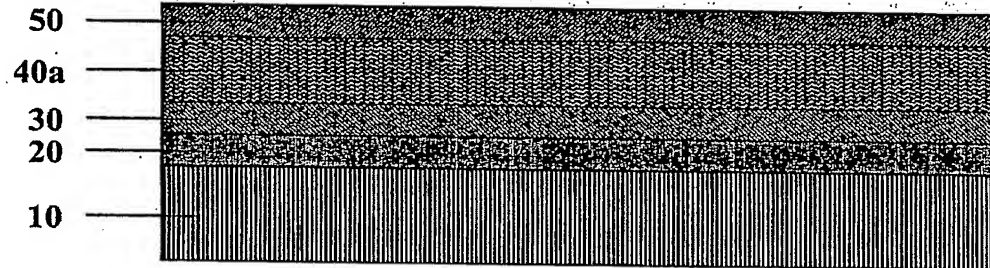
【도 2c】



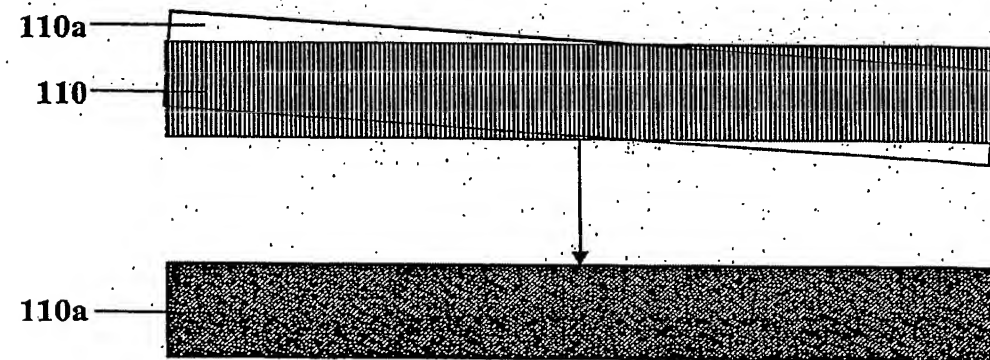
【도 2d】



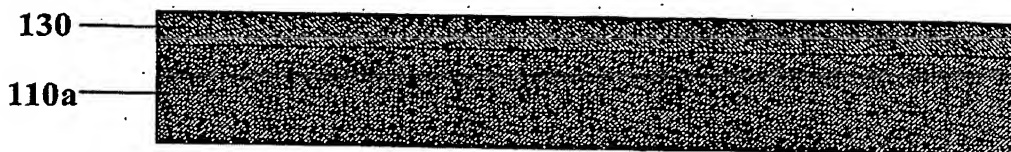
【도 2e】



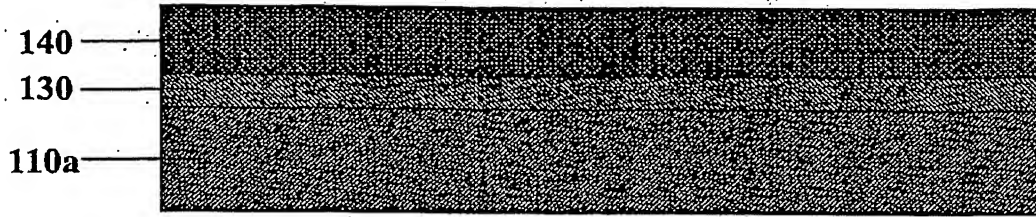
【도 3a】



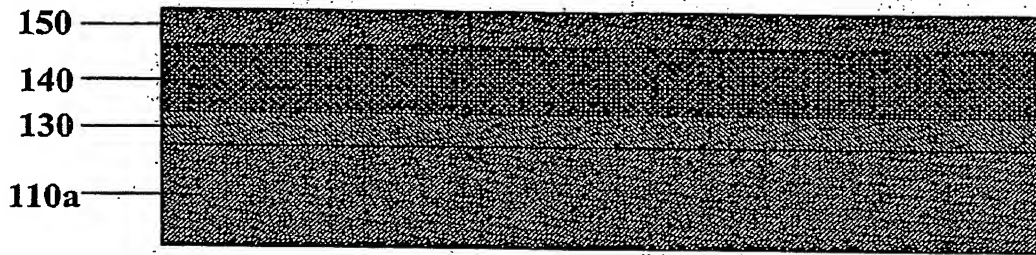
【도 3b】



【도 3c】



【도 3d】



【도 3e】

